

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-133135

(43)Date of publication of application : 18.05.2001

(51)Int.Cl.

F25D 23/08

C08G 18/48

C08J 9/12

(21)Application number : 11-314742

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 05.11.1999

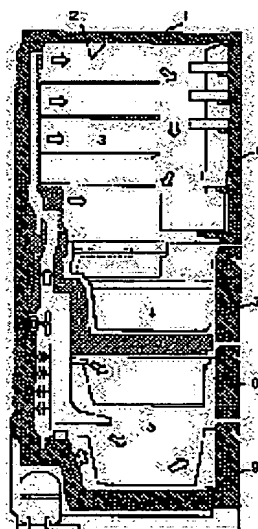
(72)Inventor : ARAKI KUNINARI  
FUKUDA KATSUMI  
KOMURO ATSUSHI  
YOKOKURA HISAO  
ITO YUTAKA  
SUGANO MASAYOSHI

## (54) REFRIGERATOR

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a refrigerator external appearance of which is improved by preventing its surface from being strained and deformed.

SOLUTION: In a refrigerator provided with a heat insulator packed with rigid foamed polyurethane obtained by using at least polyol, aromatic isocyanate, and a mixed blowing agent composed of cyclopentane and water, the polyol contains three or more kinds of mixtures prepared by adding initiators respectively composed of m-tolylenediamine and o-tolylenediamine to polyol by using ethylene oxide and/or propylene oxide.



- 1: 冷蔵室本体
- 2: 内箱
- 3: 冷蔵室
- 4: 野菜室
- 5: 冷凍室
- 6: 冷蔵室扉
- 7: 冷蔵室扉
- 8: 冷蔵室扉
- 9: 冷蔵室扉
- 10: 冷蔵室扉

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3700499

[Date of registration]

22.07.2005

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-133135

(P2001-133135A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
F 2 5 D 23/08		F 2 5 D 23/08	A 3 L 1 0 2
C 0 8 G 18/48		C 0 8 G 18/48	F 4 F 0 7 4
C 0 8 J 9/12	C F F	C 0 8 J 9/12	C F F 4 J 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平11-314742	(71) 出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22) 出願日	平成11年11月5日 (1999.11.5)	(72) 発明者	荒木 邦成 栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地 株式会社日立製作所冷熱事業部内
		(72) 発明者	福田 克美 栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地 株式会社日立製作所冷熱事業部内
		(74) 代理人	100075096 弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

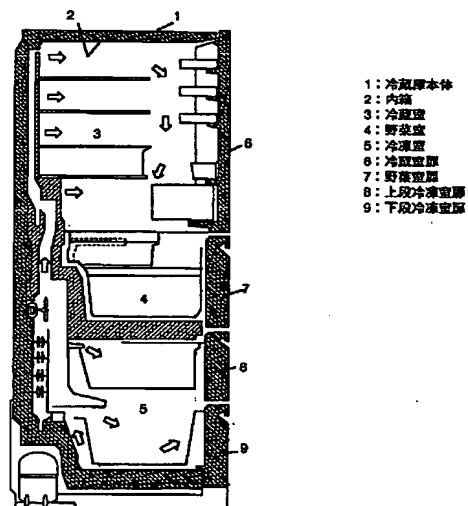
(54) 【発明の名称】 冷蔵庫

(57) 【要約】

【課題】 表面の歪み変形が防止され外観品質の優れた冷蔵庫を提供する。

【解決手段】 外箱と内箱の間の空間に、少なくともポリオール、芳香族イソシアネートと発泡剤としてシクロペンタンと水の混合発泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームが充填された断熱材を備える冷蔵庫において、ポリオール成分としてm-トリレンジアミンとo-トリレンジアミンからなる開始剤をエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドで付加した混合物を3成分以上含有する硬質ポリウレタンフォームが充填された前記断熱材を備える。

図1



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】外箱と内箱の間の空間に、少なくともポリオール、芳香族イソシアネートと発泡剤としてシクロペンタンと水の混合発泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームが充填された断熱材を備える冷蔵庫において、ポリオール成分としてm-トリレンジアミンとo-トリレンジアミンからなる開始剤をエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドで付加した混合物を3成分以上含有する硬質ポリウレタンフォームが充填された前記断熱材を備える冷蔵庫。

【請求項2】前記硬質ポリウレタンフォームのポリオール成分が、m-トリレンジアミン、o-トリレンジアミン、ビスフェノールA、トリエタノールアミンからなる開始剤をエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイドで付加した混合物を90%以上含むポリエーテルポリオールであり、ウレタン注入口から少なくとも500mm以上離れた平面部分から厚みが約20~25mmのコア層断熱材の密度が29~33kg/m<sup>3</sup>、熱伝導率が平均温度10℃で17.5~18.0mW/m・Kを有する前記断熱材を備えた請求項1記載の冷蔵庫。

【請求項3】前記硬質ポリウレタンフォームの芳香族イソシアネート成分が、ジフェニルメタンジイソシアネート多核体にプレポリマー変性トリレンジイソシアネートの混合物を使用し、さらにポリオール100重量部に対して1.2~1.6重量部の水と14~18重量部のシクロペンタンを組合わせた混合発泡剤中で反応させて得られた前記断熱材を備えた請求項2記載の冷蔵庫。

【請求項4】前記硬質ポリウレタンフォームのポリオール成分が、m-トリレンジアミンにプロピレンオキサイドおよびエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを付加して得られるOH価400~500のポリオール45~55重量部、o-トリレンジアミンにプロピレンオキサイドとエチレンオキサイドで付加して得られるOH価450~500のポリオールを10~20重量部、トリエタノールアミンにプロピレンオキサイドで付加して得られるOH価350~450のポリオール10~20重量部、ビスフェノールAにプロピレンオキサイドで付加して得られるOH価250~300のポリオール10~20重量部、ジエタノールアミンにプロピレンオキサイドで付加して得られるOH価450~480のポリオール3~8重量部、トリメチロールプロパンOH価1256を2~5重量部の混合物からなり、該ポリオールの平均OH価が400~450である硬質ポリウレタンフォームが充填された前記断熱材を備えた請求項3記載の冷蔵庫。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬質ポリウレタンフォームを充填した冷蔵庫に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】冷蔵庫の断熱箱体には、外箱と内箱の空間に気泡を有する硬質ポリウレタンフォームを用いた断熱材が用いられている。この硬質ポリウレタンフォームは、ポリオール成分とイソシアネート成分を発泡剤、触媒、整泡剤の存在下で反応させることにより得られるものである。これまでの発泡剤としては、ガス熱伝導率が低く難分解性のトリクロロモノフルオロメタンが断熱箱体に使用されてきた。

【0003】しかし、大気中に放出されると成層圏のオゾン層破壊や温室効果による地表の温度上昇が生じるとされ、代替品の1、1-ジクロロ-1-モノフルオロエタンが断熱部材用の発泡剤に用いられたが、これも規制の対象となり2003年には全廃の予定になっている。

【0004】一方、フロンを用いないことによりオゾン層破壊を少なくした、所謂ノンフロン系の発泡剤は、欧州を中心に炭化水素系化合物、例えばシクロペンタン発泡剤が冷蔵庫の断熱材に使用され始めている。例えば、シクロペンタンとイソペンタンの混合発泡剤を用いた低密度で流動性が改良された硬質ポリウレタンフォームやシクロペンタンと水の混合発泡剤を用いた低密度で高い流動性を有する硬質ポリウレタンフォームを用いた冷蔵庫や冷凍庫の断熱箱体あるいは断熱扉などが提案されている。このような従来の技術は、特開平11-140155号公報や特開平11-201628号公報や特開平11-248344号公報に開示されている。

##### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、シクロペンタンやイソペンタンの炭化水素系発泡剤は、これまでの従来の発泡剤に比べガスの熱伝導率が高く断熱性能が大きく劣る問題がある。特に、シクロペンタンと水の混合発泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームが地球温暖化および地球環境保護の立場から、断熱性向上による省エネが可能なウレタン材料の開発が望まれている。

【0006】一方、冷蔵庫および冷凍庫の大型化や食材、食種に合わせた異なる温度（-18℃、0℃、3℃、5℃等）で設置される貯蔵箱体は、最上段に冷蔵室、中段に野菜室、その下段に上段冷凍室および下段冷凍室が設けられ多様化が進展している。

【0007】このため、近年では、冷蔵庫および冷凍庫の大型化並びに省スペース化などの要求でキャビネット壁内空間の狭隙間化や複雑形状化も進み、銅パイプ、アルミテープ、紙テープ、ポリスチレン片、配線の障害物が内箱の外側面に数多く有するため、フォームが冷蔵庫壁内部を流動しにくくなり、この部分への充填が不完全になるという問題が生じる。これを解決して天井部、底部、背面部、ハンドル部、ヒンジ部で均一フォームを形成するに低密度で流動性の良いウレタン材料が好ましい。このことから、シクロペンタンと水の混合発泡剤のウレタン材料でも代替フロンと同様に、低密度で熱伝導

率の低減および強度確保が可能な材料の開発が急務となっている。

【0008】そのため、シクロペンタンと水の混合発泡剤を用いた低密度の硬質ポリウレタンフォームは、フォームの膨れ量が小さいこと、さらに低温放置での外箱表鉄板の歪み変形が小さいこと、且つ熱伝導率の低減および圧縮強度や寸法安定性も両立可能であることが断熱材料の要件として要求されている。

【0009】ポリウレタン樹脂中に発泡される気泡の形成には、ポリオールやイソシアネートの化学構造と共に発泡剤の量、水の量、触媒、整泡剤によって調節される気泡の発生や成長といった物理現象のみならず、原料各素材の相溶性、反応性、発泡過程での流動性が大きく影響すると思われる。このことから、上記の要求を満たすためには、各々素材の最適化が必要になってくる。

【0010】しかし、シクロペンタンの発泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームは、代替フロンの発泡剤に比べて飽和蒸気圧が低いいため気泡のセル内の圧力も低下してしまい、充填後の収縮が発生し易い。このため、充填する密度を低し過ぎると表面の変形が発生して製品の歩留まりが低下したり、箱体や扉の強度が低下してしまったりする。

【0011】つまり、低密度の硬質ポリウレタンフォームでは、気泡内ガスの膨張・収縮の影響が加わるために、フォームの線膨張係数が大きくなるのである。ここで、低密度の硬質ポリウレタンフォームの充填では、充填後に収縮が生じても製品としての形状を保とうとして充填する量を大きくすると、充填の際の箱体や扉の膨張率、膨れ量が増加することになる。また、これまでは、一般に高密度のウレタン材料が主に使用されてきたが、フォームの流動性が劣るため、発泡圧を高くしウレタン充填量を多くする手法で強度確保を進めてきたが、ウレタンフォームの液もれが発生し易くなるという問題も発生してしまう。

【0012】本発明者らは、低密度の硬質ポリウレタンフォームを用いて特性の両立化を図るため、主原料のポリオールやイソシアネートおよび気泡を形成する発泡剤と水、反応性を制御する触媒や界面現象を調整する整泡剤について検討した。具体的には、低密度の硬質ポリウレタンフォームがウレタン発泡脱型時の膨れ量を小さくすることおよび発泡時の型温度変動並びに充填量のバック率変動などが生じても、膨れ量が小さく熱伝導率の低減および圧縮強度や寸法安定性も優れる硬質ポリウレタンフォームを見出す原料素材の最適組成化を種々行って、解決する見通しを得た。

【0013】本発明の目的は、表面の歪み変形が防止され外観品質の優れた冷蔵庫を提供することに有る。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的は、外箱と内箱との間の空間に、少なくともポリオール、芳香族イソシ

アネートと発泡剤としてシクロペンタンと水の混合発泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームが充填された断熱材を備える冷蔵庫において、ポリオール成分としてm-トリレンジアミンとo-トリレンジアミンからなる開始剤をエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドで付加した混合物を3成分以上含有する前記硬質ポリウレタンフォームが充填された前記断熱材を備える達成される。

【0015】さらに、上記硬質ポリウレタンフォームのポリオール成分が、m-トリレンジアミン、o-トリレンジアミン、ビスフェノールA、トリエタノールアミンからなる開始剤をエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドで付加した混合物を90%以上含むポリエーテルポリオールであり、ウレタン注入口から少なくとも500mm以上離れた平面部分から厚みが約20~25mmのコア層断熱材の密度が29~33kg/m<sup>3</sup>、熱伝導率が平均温度10℃で17.5~18.0mW/m・Kを有する前記断熱材を用いたことにより達成される。さらに、上記硬質ポリウレタンフォームの芳香族イソシアネート成分が、ジフェニルメタンジイソシアネート多核体にプレポリマー変性トリレンジイソシアネートの混合物を使用し、さらにポリオール100重量部に対して1.2~1.6重量部の水と14~18重量部のシクロペンタンを組合わせた混合発泡剤中で反応させた前記断熱材を用いたことにより達成される。

【0016】上記硬質ポリウレタンフォームのポリオール成分が、m-トリレンジアミンにプロピレンオキシドおよびエチレンオキシドとプロピレンオキシドを付加して得られるOH価400~500のポリオール45~55重量部、o-トリレンジアミンにプロピレンオキシドとエチレンオキシドで付加して得られるOH価450~500のポリオールを10~20重量部、トリエタノールアミンにプロピレンオキシドで付加して得られるOH価350~450のポリオール10~20重量部、ビスフェノールAにプロピレンオキシドで付加して得られるOH価250~300のポリオール10~20重量部、ジエタノールアミンにプロピレンオキシドで付加して得られるOH価450~480のポリオール3~8重量部、トリメチロールプロパンOH価1256を2~5重量部の混合物からなり、該ポリオールの平均OH価が400~450である硬質ポリウレタンフォームが充填された前記断熱材を用いたことにより達成される。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明者らは、冷蔵庫および冷凍庫に使用する断熱箱体の最適な低密度の硬質ポリウレタンフォームを開発するため、シクロペンタンと水の混合発泡剤で膨れ量を小さくし、熱伝導率の低減と圧縮強度や寸法安定性が両立可能な最適ポリオールを選定した。

【0018】まず、フォームの膨れ量を小さくすると共

に熱伝導率の低減並びに圧縮強度や寸法安定性を両立させるため、立体障害を起こし易い芳香環を有する開始剤のポリオールを多く導入することを試みた。

【0019】しかし、芳香環の付加重合物は単一成分で配合量を多くして用いることや異種成分の例えばポリエステルポリオールなどと混合すると、ポリエーテルポリオール成分の相溶性が極端に低下してくる。その結果、ブレミックス時に濁りが発生し易くなり、保存安定時にワニス粘度も変化し発泡時の充填量の変動し易くなる問題がある。

【0020】そこで、本願で用いる最適なポリオールとしては、種々のアルキレンオキサイドと膨れ量を調べた結果、シクロペンタン発泡剤に溶解しやすいものがフォーム膨れに対して有効であることがわかってきた。このことから、プロピレンオキサイドの付加重合物を主に選定し、その他物性を両立させるため、エチレンオキサイドも併用しポリエステルポリオールなどの異種成分を含まないポリエーテルポリオールとした。

【0021】さらに、芳香環の中ではm-トリレンジアミンが通常良く使用され諸物性の両立化を得るため、m-トリレンジアミン付加重合物と高反応性でキュア性が期待されるo-トリレンジアミン付加重合物を併用した3成分系のポリエーテルポリオールが膨れ量に対し有効なことがわかった。

【0022】しかし、o-トリレンジアミン付加物は、m-トリレンジアミン付加物に比べてワニス粘度が高くなり、高反応性になり易いために断熱箱体の壁内中に発泡充填するとボイドやクラックの発生が起こり易い問題がある。このことから、o-トリレンジアミン付加物を混合する際にはワニス粘度の低減や反応性のバランスを得るため、m-トリレンジアミン付加物より少ない配合量で使用するこゝと並びにm-トリレンジアミン付加物は強度と相溶性を向上するため、プロピレンオキサイド付加物とプロピレンオキサイドおよびエチレンオキサイド付加物の両者を併用した。

【0023】さらに、芳香環を有する開始剤以外に特性のバランスを得るため、第3成分にビスフェノールA系、第4成分にトリエタノールアミン系の開始剤を用いてプロピレンオキサイドで付加した重合物を最適な母体成分の90%以上に選定した。

【0024】また、イソシアネート成分は熱伝導率の低減と圧縮強度や寸法安定性を両立させるため、通常使用のジフェニルメタンジイソシアネート多核体にプレポリマー変性トリレンジイソシアネートを混合する成分を選定した。その理由としては、ジフェニルメタンジイソシアネート多核体を使用した場合、初期反応は遅くなるが反応すると急速に増粘される傾向が見られ、流動性への障害や気泡の合体会合が起こり易くなることが判明したためである。そこで、プレポリマー変性トリレンジイソシアネートを混合することにより増粘挙動のマイルド

化、ウレタン結合と尿素結合の高濃度化や架橋点間距離を短くして均一微細セルを形成させるため、混合系のイソシアネートを選定した。

【0025】さらに、シクロペンタンと水の最適配合比、触媒、整泡剤について膨れ量を小さくし、低密度で熱伝導率の低減並びに圧縮強度や寸法安定性の両立を検討した結果、シクロペンタンと水の最適配合比はポリオール100重量部に対し1.2~1.6重量部の水と1.4~1.8重量部のシクロペンタンを組合わせること、主触媒にトリメチルアミノエチルピペラジン、ペンタメチルジエチレントリアミおよびトリス(3-ジメチルアミノプロピレン)ヘキサヒドロS-トリアジンなどの3量化触媒を併用し、速反応化とキュア性を高め低表面張力の整泡剤を選定して、本発明を完成するに至った。

【0026】本発明の目的を達成するウレタン材料を得るには、シクロペンタン発泡剤と補助発泡剤の水配合量も大きく影響する。また、一般的には、シクロペンタンと水の配合量が共に多く用いることにより低密度化が容易に図れる。

【0027】しかし、水配合量を多くした場合気泡セル内の炭酸ガスの分圧増加により膨れ量や熱伝導率も大きくなり、シクロペンタン配合量も多くなると圧縮強度や寸法安定性が劣ってくる傾向が見られる。そのため、シクロペンタンと水の最適配合比は、ポリオール100重量部に対して1.2~1.6重量部の水および1.4~1.8重量部のシクロペンタンを組合わせることが好ましい。

【0028】また、フォームの膨れ量を調べた結果、断熱パネルの厚みでも異なり厚いフォーム程膨れ量が大きくなる傾向が見られる。これはパネルが厚くなる程、断熱材が反応する時にフォームの内部温度も高くなり膨張と収縮の温度差も大きくなって、膨れ量が増加すると考えられる。また、実機の冷蔵庫および冷凍庫の箱体にウレタンを注入後、低温放置すると箱体の中で左右側面の表鉄板歪みの外観変形が発生し易い問題がある。

【0029】本発明に用いられるポリオールとしては、例えば、多価アルコールがプロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの2価アルコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの3価アルコール、ジグリセリン、メチルグルコシド、ソルビトール、シュクローズなどの3価以上の多価アルコールが挙げられる。多価アミンのアルキレンポリアミンとしてはエチレンジアミン、ジエチレントリアミンなど、アルカノールアミンとしてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミンなど、芳香族多価アミンとしては2,4-トリレンジアミン、2,3-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、3,4-トリレンジアミンなど、ジアミノジフェニルメタン、ビスフェノールA、ポリメチレンポリフェニルポリアミンなどが用いられる。

【0030】また、ポリエーテルポリオール混合組成物の平均OH価が400を下回ると圧縮強度および寸法安定性が劣り、450を越えるとフォームがもろくなる。平均OH価は400~450が安定した硬質ポリウレタンフォームを作製するうえで好ましい結果である。

【0031】また、反応触媒としては例えばトリメチルアミノエチルピペラジン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどの第3級アミン、トリス(3-ジメチルアミノプロピレン)ヘキサヒドロ-S-トリアジンなどの3量化触媒、ジプロピレングリコール併用の遅効性触媒など反応性が合致すれば使用することができる。

【0032】反応触媒の配合量は、ポリオール成分100重量部あたり2~5重量部が好ましい。さらに、整泡剤は例えばゴールドシュミット製のB-8462、B-8461など、信越化学製のX-20-1614、F-392など、日本ユニカ製のSZ-1127などプレミックス相溶性の安定性からSi分子量が1800~3000およびSi含有率が25~30の比較的低い乳化作用に適したものが好ましい。整泡剤の配合量は、ポリオール成分が100重量部あたり1.5~4重量部である。

【0033】また、イソシアネートとしてはジフェニルメタンジイソシアネートの多核体およびプレポリマー変性トリレンジイソシアネートを主に用いる。トリレンジイソシアネートは異性体の混合物、即ち2、4-体100%、2、4-体/2、6-体=80/20、65/35(重量比)はもちろん、商品名三井コスモネートTRC、武田薬品製のタケネート4040などプレポリマーのウレタン変性トリレンジイソシアネート、アロファネート変性トリレンジイソシアネート、ピウレット変性トリレンジイソシアネート、イソシアヌレート変性トリレンジイソシアネートなども使用できる。

【0034】また、4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとしては、主成分とする純品の他に3核体以上の多角体を含有する商品名三井コスモネートM-200、武田薬品製のミリオネートMRなどのジフェニルメタンジイソシアネート多核体を使用できる。その他、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トルイジンイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族系多官能イソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネートも使用することができる。

【0035】本発明の硬質ポリウレタンフォームは、一般的に用いられている発泡機、例えばプロマート社製PU-30型発泡機で形成可能である。その発泡条件は発泡機の種類によって多少異なるが、液温18~30℃、吐出圧力80~150kg/cm<sup>2</sup>、吐出量15~30kg/min、型箱の温度は35~45℃が好ましい。

さらに好ましくは、液温20℃、吐出圧力100kg/cm<sup>2</sup>、吐出量25kg/min、型箱の温度は45℃付近である。

【0036】このようにして、独立構造の気泡を有し、シクロペンタンと水の混合発泡剤を用いた硬質ポリウレタンフォームであって、充填する際の膨れ量が小さく、また低密度であり、熱伝導率の低減、圧縮強度、寸法安定性にも優れる硬質ポリウレタンフォームを、冷蔵庫の断熱材として充填することによって、熱漏洩量が低減され消費電力を低減できる。さらに断熱材の充填量が低減され冷蔵庫のコストを低減できる。また、低温で放置しても冷蔵庫の歪み変形を小さくして外観品質の優れた冷蔵庫を提供できる。

【0037】以下に、本発明の実施例並びに比較例を示して具体的に説明する。なお、以下の実施例および比較例の中で、部または%はそれぞれ重量部、重量%を表す。

【0038】〔実施例1〕ポリオール成分としては、平均水酸基価が450のプロピレンオキシドおよびプロピレンオキシドとエチレンオキシドで付加したm-トリレンジアミン系ポリエーテルポリオール(ポリオールAと称す)を50部、平均水酸基価が480のプロピレンオキシドで付加したo-トリレンジアミン系ポリエーテルポリオール(ポリオールBと称す)を13部、平均水酸基価が400のプロピレンオキシドで付加したトリエタノールアミン系ポリエーテルポリオール(ポリオールCと称す)を15部、平均水酸基価が460のプロピレンオキシドで付加したジエタノールアミン系ポリエーテルポリオール(ポリオールDと称す)を4部、平均水酸基価が280のプロピレンオキシドで付加したビスフェノールA系ポリエーテルポリオール(ポリオールEと称す)を15部、平均水酸基価が1256のトリメチロールプロパン(ポリオールFと称す)を3部の混合ポリオール成分100部に、シクロペンタン発泡剤の配合量を16部、水1.5部および反応触媒としてトリメチルアミノエチルピペラジン1.7部とペンタメチルジエチレントリアミン0.2部、トリス(3-ジメチルアミノプロピレン)ヘキサヒドロ-S-トリアジン0.4部、整泡剤として有機シリコンのF-392を2部配合した。

【0039】また、イソシアネート成分としてジフェニルメタンジイソシアネート多核体およびプレポリマー変性トリレンジイソシアネートの混合物を137部用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20℃に調整した。まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し、45℃に調整された600×400×75mmのアルミ製のモールド内に注入して、冷蔵庫および冷凍庫箱体の外箱鉄板の歪み変形に影響する膨れ量を測定した。その際、オーバーバックほど膨れ量が大きくなるため、バック率を115%と125%の両者で5分

後に成型品をモールドから脱型した硬質ポリウレタンフォームの75mm断熱パネルを用いて、バック率変動による膨れ量を測定した。その結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

表1

	実施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
ポリオールA	50	40	30	45	30	40	40	60	—	20	25
ポリオールB	13	30	20	15	20	23	20	—	60	30	35
ポリオールC	15	—	20	10	20	15	20	20	10	10	20
ポリオールD	4	—	10	7	10	5	10	20	20	10	15
ポリオールE	15	28	20	20	20	15	10	—	10	20	—
ポリオールF	3	2	—	3	—	2	—	—	—	10	5
シクロペンタン	16	17	18	16	14	15	16	12	11	13	14
水	1.5	1.3	1.2	1.5	1.6	1.4	1.5	1.7	1.4	1.1	1.0
バック率115%膨れ量 (mm)	2.3	2.4	2.4	2.6	2.4	2.6	2.3	4.9	4.1	4.5	4.8
バック率125%膨れ量 (mm)	2.7	2.9	3.1	3.2	2.9	3.1	2.8	5.6	5.2	5.5	5.7
コア層密度(Kg/m <sup>3</sup> )	29.2	31.8	32.5	30.5	32.0	31.5	32.9	34.5	35.2	35.8	35.5
熱伝導率 (mW/m・K)	17.6	17.8	17.5	17.9	18.0	17.9	17.8	18.5	18.8	18.3	18.4
圧縮強度(MPa)	0.15	0.14	0.13	0.16	0.12	0.15	0.14	0.11	0.09	0.12	0.11
低温寸法変化率(%)	-1.1	-1.3	-1.1	-0.9	-0.8	-1.2	-1.4	-2.1	-2.3	-1.9	-1.8
高温寸法変化率(%)	1.6	1.5	1.4	1.6	1.5	1.3	1.1	1.8	2.2	2.1	1.9
歪み量の差 (mm)	0.1	0.09	0.07	0.08	0.09	0.08	0.07	0.22	0.16	0.15	0.19
最大歪み量 (mm)	0.3	0.29	0.27	0.29	0.26	0.27	0.29	0.66	0.56	0.63	0.58

【0041】この表では、アルミ製モールドパネルおよび断熱箱体による断熱材の物性（フォーム膨れ量、コア層密度、熱伝導率、圧縮強度、低温寸法変化率、高温寸法変化率、試験前後の歪み量の差、試験後の最大歪み量）を示す。この表1から、脱型5分後の膨れ量はバック率115%で2.3mm、バック率125%で2.7mmと従来の断熱材に比べて低減できることがわかった。

【0042】次に、上記材料を用いて実機の箱体で評価を行ったのでその結果を以下に説明する。その際、図面を参照しながら以下説明する。

【0043】図1は、冷蔵庫および冷凍庫の箱体1に冷蔵庫扉6、野菜室扉7、上段冷凍室扉8、下段冷凍室扉9を設置した縦断面図である。まず、外箱鉄板と内箱樹脂壁の箱体をウレタンフォームの発泡用治具にセット後、ポリオールとイソシアネートの液温20℃、治具温45℃にして、硬質ポリウレタンフォームを空隙部分に発泡充填する。その時、ウレタンフォームのポリオール

とイソシアネートが化学反応を起こし、発泡圧力による加圧で発泡ウレタンフォームが箱体の壁内空間に注入充填され、断熱箱体を作製した。その際、の注入容積は約200リットルを有する箱体でウレタン材料のゼロバック（実機充填に必要な最低注入量）を設定後、オーバーバックの110%バック率で注入した。

【0044】また、図2は断熱箱体にウレタンを4点発泡充填する模式図とウレタン測定サンプル採取の模式図を示す。冷蔵庫および冷凍庫の断熱箱体の底面中央部分から断熱材フォームサンプルを採取して種々の物性を評価した。まず、コア層密度は200mm×200mm×20mmのサンプル寸法と重量を測定後、重量を体積で除した値および熱伝導率も英弘精機社製HC-073型（熱流計法、平均温度10℃）を用いて評価した。

【0045】圧縮強度は50mm×50mm×20mmのフォームサンプルを送り速度4mm/minで変形させて、10%変形時の応力を元の受圧面積で除した値で評価した。低温寸法変化率および高温寸法変化率は1



50mm×300mm×20mmのフォームを-20℃で24時間もしくは70℃で24時間放置した時の厚さの変化率を評価した。

【0046】これらの結果を表1に併せて示す。表1から、コア層密度が29.2kg/m<sup>3</sup>と低密度で熱伝導率が17.6mW/m・Kと低くなり、圧縮強度が0.15MPaと高く、低温寸法変化率が-1.1%、高温寸法変化率が1.6%と変化が小さいことが判る。

【0047】さらに、外箱表鉄板の歪み量は、長さ300mmの表面が平滑な角棒の中央部にダイヤルゲージを取付けた歪み測定器具を用いて行った。測定法は外箱表鉄板面に測定器具を当てた時の歪みの最大値をもって表す。箱体側面の歪み量は、まず試験前の歪み量を測定しその分布を明示した後で、-10℃の恒温室内に48時間放置する。その後、恒温室内から取出し直ちに試験前と同様に歪み量を測定して、試験前後の歪み量の差および試験後の最大歪み量を評価した。

【0048】これらの結果も表1に示す。表1から、試験前後の歪み量差が0.1mmで最大歪み量が0.3mmと小さい値を示すことが判る。

【0049】さらに、硬質ポリウレタンフォームの発泡充填を行った断熱箱体を形成した冷蔵庫および冷凍庫に、冷凍サイクル部品（圧縮機／コンデンサ／エバポレー）を組み込んで測定した結果、熱漏洩量が4%低減して消費電力量も約1Kwh/月の省エネ化が達成された。

【0050】このことから、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームでは、充填する際の膨れ量が小さく、また低密度であり、熱伝導率の低減、圧縮強度、寸法安定性にも優れた硬質ポリウレタンフォームとなる。また、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームを冷蔵庫の断熱材として充填することによって、熱漏洩量が低減され消費電力を低減できる。さらに断熱材の充填量が低減され冷蔵庫のコストを低減できる。また、低温で放置しても冷蔵庫の歪み変形が小さくなり冷蔵庫の外観品質が優れたものとなる。

【0051】〔比較例1〕表1に示すポリオールA60部とポリオールC20部およびポリオールD20部とシクロペンタン発泡剤を12部、水1.7部および反応触媒としてテトラメチルヘキサメチレンジアミン1.8部とペンタメチルジエチレントリアミン0.3部、トリス（3-ジメチルアミノプロピレン）ヘキサヒドロ-S-トリアジン0.5部、整泡剤として有機シリコーンのB-8462を1.8部配合した。また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体を140部用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20℃に調整した。

【0052】まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し40℃に調整された600×400×75mmのアルミ製モールド内に注入して、オーバーバックの115

%と125%のバック率を用いて、発泡成型品をモールドから5分後に脱型させた硬質ポリウレタンフォームの膨れ量を測定した。

【0053】季語言うその結果を表1に示す。表1から、脱型5分後の膨れ量はバック率115%で4.9mm、バック率125%で5.6mmと大きくなることが判る。

【0054】次に、実施例1と同様に冷蔵庫および冷凍庫の外箱鉄板と内箱をウレタンフォームの発泡用治具にセット後、ポリオールとイソシアネートの液温を20℃、治具温度を40℃にして硬質ポリウレタンフォームを空隙部分に発泡充填する。その際、注入容積は約200リットルの箱体でゼロバックを設定後、バック率110%で発泡充填して冷蔵庫および冷凍庫の断熱箱体を作製した。断熱箱体の底面中央部分から断熱材フォームサンプルを採取して、コア層密度、熱伝導率、圧縮強度、低温寸法変化率、高温寸法変化率を評価し、さらに断熱箱体の低温放置（-10℃/48時間）試験を行い、外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量の差および試験後の最大歪み量も評価した。

【0055】これらの結果を表1に併せて示す。表1から、コア層密度が34.5kg/m<sup>3</sup>で熱伝導率が18.5mW/m・Kと高く、さらに圧縮強度も0.11MPa、低温寸法変化率が-2.1%、高温寸法変化率が1.8%と変化が大きいことが判る。

【0056】さらに、冷蔵庫および冷凍庫の断熱箱体の低温放置を行った結果、外扉表鉄板の歪み試験前後の歪み量差は0.22mmで試験後の最大歪み量も0.66mmと大きくなり、断熱箱体の外扉鉄板に歪み変形が発生した。

【0057】〔実施例2〕表1に示すポリオールA40部とポリオールB30部およびポリオールE28部とポリオールF2部とシクロペンタン発泡剤を17部、水1.3部および反応触媒としてテトラメチルヘキサメチレンジアミン1.5部とペンタメチルジエチレントリアミン0.2部、トリス（3-ジメチルアミノプロピレン）ヘキサヒドロ-S-トリアジン0.6部、整泡剤として有機シリコーンのB-8461を2.2部配合した。また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体とプレポリマー変性トリレンジイソシアネートを135部を用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は25℃に調整した。

【0058】まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し40℃に調整された600×400×75mmのアルミ製モールド内に注入して、オーバーバックの115%と125%のバック率を用いて、発泡成型品をモールドから5分後に脱型させた硬質ポリウレタンフォームの膨れ量を測定した。

【0059】その結果を表1に示す。表1から、脱型5分後の膨れ量はバック率115%で2.4mm、バック

率125%で2.9mmと従来の断熱材に比べて低減できることが判る。

【0060】次に、実施例1と同様に冷蔵庫および冷凍庫の箱体をウレタンフォームの発泡用治具にセット後、ポリオールとイソシアネートの液温を25℃、治具温度を40℃にして硬質ポリウレタンフォームを空隙部分に発泡充填する。その際、注入容積は約200リットルの箱体でゼロバックを設定後、バック率115%で発泡充填して断熱箱体を作製した。断熱箱体の底面中央部分から断熱材フォームサンプルを採取して、コア層密度、熱伝導率、圧縮強度、低温寸法変化率、高温寸法変化率を評価した。さらに、断熱箱体の低温放置（-10℃/48時間）試験を行い、外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量の差および試験後の最大歪み量も評価した。

【0061】これらの結果を表1に併せて示す。表1から、コア層密度が31.8kg/m<sup>3</sup>と低密度で熱伝導率が17.8mW/m・Kと低く、圧縮強度も0.14MPa、低温寸法変化率が-1.3%、高温寸法変化率が1.5%と小さくなることが判る。

【0062】さらに、断熱箱体の外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量差は0.09mmで試験後の最大歪み量も0.29mmと小さい値を示した。さらに、硬質ポリウレタンフォームの発泡充填を行った断熱箱体を形成した冷蔵庫および冷凍庫に、冷凍サイクル部品（圧縮機/コンデンサ/エバポレー）を組み込んで測定した結果、熱漏洩量が3%低減して消費電力量も約1Kwh/月の省エネ化が達成された。

【0063】このことから、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームでは、充填する際の膨れ量が小さく、また低密度であり、熱伝導率の低減、圧縮強度、寸法安定性にも優れた硬質ポリウレタンフォームとなる。また、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームを冷蔵庫の断熱材として充填することによって、熱漏洩量が低減され消費電力を低減できる。さらに断熱材の充填量が低減され冷蔵庫のコストを低減できる。また、低温で放置しても冷蔵庫の歪み変形が小さくなり冷蔵庫の外観品質が優れたものとなる。

【0064】〔比較例2〕表1に示すポリオールB60部とポリオールC10部およびポリオールD20部とポリオールE10部にシクロペンタン発泡剤を11部、水1.4部および反応触媒としてテトラメチルヘキサメチレンジアミン1.2部とペンタメチルジエチレントリアミン0.5部、トリス（3-ジメチルアミノプロピレン）ヘキサヒドロ-S-トリアジン0.6部、整泡剤として有機シリコーンのB-8462を1.8部配合した。また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体およびプレポリマー変性トリレンジイソシアネートの混合物を137部用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は25℃に調整した。

【0065】まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し40℃に調整された600×400×75mmtのアルミ製モールド内に注入して、オーバーバックの115%と125%のバック率を用いて、発泡成型品をモールドから5分後に脱型させた硬質ポリウレタンフォームの膨れ量を測定した。

【0066】その結果を表1に示す。表1から、脱型5分後の膨れ量はバック率115%で4.1mm、バック率125%で5.2mmと大きくなることが判る。

【0067】次に、実施例1と同様に冷蔵庫および冷凍庫の外箱鉄板と内箱をウレタンフォームの発泡用治具にセット後、ポリオールとイソシアネートの液温を25℃、治具温度を40℃にして硬質ポリウレタンフォームを空隙部分に発泡充填する。その際、注入容積は約200リットルの箱体でゼロバックを設定後、バック率115%で発泡充填して冷蔵庫および冷凍庫の断熱箱体を作製した。断熱箱体の底面中央部分から断熱材フォームサンプルを採取して、コア層密度、熱伝導率、圧縮強度、低温寸法変化率、高温寸法変化率を評価し、さらに断熱箱体の低温放置（-10℃/48時間）試験を行い、外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量の差および試験後の最大歪み量も評価した。

【0068】これらの結果を表1に併せて示す。表1から、コア層密度が35.2kg/m<sup>3</sup>で熱伝導率が18.8mW/m・Kと高く、さらに圧縮強度も0.09MPaと低く、低温寸法変化率が-2.3%、高温寸法変化率が2.2%と変化が大きい値を示すことが判る。

【0069】さらに、冷蔵庫および冷凍庫の断熱箱体の低温放置試験を行った結果、外扉表鉄板の歪み試験前後の歪み量差は0.16mmで試験後の最大歪み量も0.56mmと大きくなり、断熱箱体の外扉鉄板に歪み変形が発生した。

【0070】〔実施例3〕表1に示すポリオールA30部とポリオールB20部およびポリオールC20部とポリオールD10部とポリオールE20部にシクロペンタン発泡剤を18部、水1.2部および反応触媒としてテトラメチルヘキサメチレンジアミン1.7部とペンタメチルジエチレントリアミン0.3部、トリス（3-ジメチルアミノプロピレン）ヘキサヒドロ-S-トリアジン0.5部、整泡剤として有機シリコーンのB-8461を2.2部配合した。また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体とプレポリマー変性トリレンジイソシアネートを140部を用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20℃に調整した。まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し45℃に調整された600×400×75mmtのアルミ製モールド内に注入して、オーバーバックの115%と125%のバック率を用いて、発泡成型品をモールドから5分後に脱型させた硬質ポリウレタンフォームの膨れ量を測定した。

【0071】その結果を表1に示す。表1から、脱型5分後の膨れ量はバック率115%で2.4mm、バック率125%で3.1mmと従来の断熱材に比べて低減できることが判る。

【0072】次に、実施例1と同様に冷蔵庫および冷凍庫の箱体をウレタンフォームの発泡履歴治具にセット後、ポリオールとイソシアネートの液温を20℃、治具温度を45℃にして硬質ポリウレタンフォームを空隙部分に発泡充填する。その際、注入容積は約200リットルの箱体でゼロバックを設定後、バック率110%で発泡充填して断熱箱体を作製した。断熱箱体の底面中央部分から断熱材フォームサンプルを採取して、コア層密度、熱伝導率、圧縮強度、低温寸法変化率、高温寸法変化率を評価した。さらに、断熱箱体の低温放置（-10℃/48時間）試験を行い、外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量の差および試験後の最大歪み量も評価した。

【0073】これらの結果を表1に併せて示す。表1から、コア層密度が32.5kg/m<sup>3</sup>と低密度で熱伝導率が17.5mW/m・Kと低く、圧縮強度も0.13MPaと高く、低温寸法変化率が-1.1%、高温寸法変化率が1.4%と小さい値を示すことが判る。

【0074】さらに、断熱箱体の外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量差は0.07mmで試験後の最大歪み量も0.27mmと小さい値を示した。さらに、硬質ポリウレタンフォームの発泡充填を行った断熱箱体を形成した冷蔵庫および冷凍庫に、冷凍サイクル部品（圧縮機/コンデンサ/エバポレー）を組み込んで測定した結果、熱漏洩量が3.5%低減して消費電力量も約1Kwh/月の省エネ化が達成された。

【0075】このことから、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームでは、充填する際の膨れ量が小さく、また低密度であり、熱伝導率の低減、圧縮強度、寸法安定性にも優れる硬質ポリウレタンフォームとなる。また、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームを冷蔵庫の断熱材として充填することによって、熱漏洩量が低減され消費電力を低減できる。さらに断熱材の充填量が低減され冷蔵庫のコストを低減できる。また、低温で放置しても冷蔵庫の歪み変形が小さくなり冷蔵庫の外観品質が優れたものとなる。

【0076】〔実施例4〕表1に示すポリオールA45部とポリオールB15部およびポリオールC10部とポリオールD7部ポリオールE20部とポリオールF3部にシクロペンタン発泡剤を16部、水1.5部および反応触媒としてテトラメチルヘキサメチレンジアミン1.5部とペンタメチルジエチレントリアミン0.3部、トリス（3-ジメチルアミノプロピレン）ヘキサヒドロS-トリアジン0.5部、整泡剤として有機シリコーンのB-8461を2.2部配合した。また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体とブレポリマー変性トリレンジイソシアネートを132部

を用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20℃に調整した。

【0077】まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し40℃に調整された600×400×75mmのアルミ製モールド内に注入して、オーバーバックの115%と125%のバック率を用いて、発泡成型品をモールドから5分後に脱型させた硬質ポリウレタンフォームの膨れ量を測定した。

【0078】その結果を表1に示す。表1から、脱型5分後の膨れ量はバック率115%で2.6mm、バック率125%で3.2mmと従来の断熱材に比べて低減できることがわかった。

【0079】次に、実施例1と同様に冷蔵庫および冷凍庫の箱体をウレタンフォームの発泡履歴治具にセット後、ポリオールとイソシアネートの液温を20℃、治具温度を40℃にして硬質ポリウレタンフォームを空隙部分に発泡充填する。その際、注入容積は約200リットルの箱体でゼロバックを設定後、バック率110%で発泡充填して断熱箱体を作製した。断熱箱体の底面中央部分から断熱材フォームサンプルを採取して、コア層密度、熱伝導率、圧縮強度、低温寸法変化率、高温寸法変化率を評価した。さらに、断熱箱体の低温放置（-10℃/48時間）試験を行い、外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量の差および試験後の最大歪み量も評価した。

【0080】これらの結果を表1に併せて示す。表1から、コア層密度が30.5kg/m<sup>3</sup>と低密度で熱伝導率が17.9mW/m・Kと低く、圧縮強度も0.16MPaと高く、低温寸法変化率が-0.9%、高温寸法変化率が1.6%と小さい値を示した。

【0081】さらに、断熱箱体の外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量差は0.08mmで試験後の最大歪み量も0.29mmと小さい値を示した。さらに、硬質ポリウレタンフォームの発泡充填を行った断熱箱体を形成した冷蔵庫および冷凍庫に、冷凍サイクル部品（圧縮機/コンデンサ/エバポレー）を組み込んで測定した結果、熱漏洩量が3%低減して消費電力量も約1Kwh/月の省エネ化が達成された。

【0082】このことから、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームでは、充填する際の膨れ量が小さく、また低密度であり、熱伝導率の低減、圧縮強度、寸法安定性にも優れる硬質ポリウレタンフォームとなる。また、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームを冷蔵庫の断熱材として充填することによって、熱漏洩量が低減され消費電力を低減できる。さらに断熱材の充填量が低減され冷蔵庫のコストを低減できる。また、低温で放置しても冷蔵庫の歪み変形が小さくなり冷蔵庫の外観品質が優れたものとなる。

【0083】〔比較例3〕表1に示すプロピレンオキサイドで付加したm-トリレンジアミン系ポリエーテルポリオールA20部とポリオールB30部およびポリオー

ルC10部とポリオールD10部とポリオールE20部とポリオールF10部にシクロペンタン発泡剤を13部、水1.1部および反応触媒としてテトラメチルヘキサメチレンジアミン1.8部とペンタメチルジエチレントリアミン0.3部、トリス(3-ジメチルアミノプロピレン)ヘキサヒドロ-S-トリアジン0.3部、整泡剤として有機シリコンのB-8462を1.8部配合した。また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体およびプレポリマー変性トリレンジイソシアネートを135部を用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20℃に調整した。

【0084】まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し45℃に調整された600×400×75mmtのアルミ製モールド内に注入して、オーバーバックの115%と125%のバック率を用いて、発泡成型品をモールドから5分後に脱型させた硬質ポリウレタンフォームの膨れ量を測定した。

【0085】その結果を表1に示す。表1から、脱型5分後の膨れ量はバック率115%で4.5mm、バック率125%で5.5mmと大きくなることが判る。

【0086】次に、実施例1と同様に冷蔵庫および冷凍庫の外箱鉄板と内箱をウレタンフォームの発泡用治具にセット後、ポリオールとイソシアネートの液温を20℃、治具温度を45℃にして硬質ポリウレタンフォームを空隙部分に発泡充填する。その際、注入容積は約200リットルの箱体でゼロバックを設定後、バック率115%で発泡充填して冷蔵庫および冷凍庫の断熱箱体を作製した。断熱箱体の底面中央部分から断熱材フォームサンプルを採取して、コア層密度、熱伝導率、圧縮強度、低温寸法変化率、高温寸法変化率を評価し、さらに断熱箱体の低温放置(-10℃/48時間)試験を行い、外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量の差および試験後の最大歪み量も評価した。

【0087】これらの結果を表1に併せて示す。表1から、コア層密度が35.8kg/m<sup>3</sup>で熱伝導率が18.3mW/m・Kと高く、さらに圧縮強度も0.12MPa、低温寸法変化率が-1.9%、高温寸法変化率が2.1%と変化が大きい値を示すことが判る。

【0088】さらに、冷蔵庫および冷凍庫の断熱箱体の低温放置試験を行った結果、外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量差は0.15mmで試験後の最大歪み量も0.63mmと大きくなり、断熱箱体の外箱鉄板に歪み変形が発生した。

【0089】〔実施例5〕表1に示すポリオールA30部とポリオールB20部およびポリオールC20部とポリオールD10部とポリオールE20部にシクロペンタン発泡剤を14部、水1.6部および反応触媒としてテトラメチルヘキサメチレンジアミン1.5部とペンタメチルジエチレントリアミン0.3部、トリス(3-ジメ

チルアミノプロピレン)ヘキサヒドロ-S-トリアジン0.5部、整泡剤として有機シリコンのB-8461を2.2部配合した。また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体とプレポリマー変性トリレンジイソシアネートを140部を用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20℃に調整した。

【0090】まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し40℃に調整された600×400×75mmtのアルミ製モールド内に注入して、オーバーバックの115%と125%のバック率を用いて、発泡成型品をモールドから5分後に脱型させた硬質ポリウレタンフォームの膨れ量を測定した。

【0091】その結果を表1に示す。表1から、脱型5分後の膨れ量はバック率115%で2.4mm、バック率125%で2.9mmと従来の断熱材に比べて低減できることがわかった。

【0092】次に、実施例1と同様に冷蔵庫および冷凍庫の箱体をウレタンフォームの発泡用治具にセット後、ポリオールとイソシアネートの液温を20℃、治具温度を40℃にして硬質ポリウレタンフォームを空隙部分に発泡充填する。その際、注入容積は約200リットルの箱体でゼロバックを設定後、バック率110%で発泡充填して断熱箱体を作製した。断熱箱体の底面中央部分から断熱材フォームサンプルを採取して、コア層密度、熱伝導率、圧縮強度、低温寸法変化率、高温寸法変化率を評価した。

【0093】さらに、断熱箱体の低温放置(-10℃/48時間)試験を行い、外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量の差および試験後の最大歪み量も評価した。

【0094】これらの結果を表1に併せて示す。表1から、コア層密度が32kg/m<sup>3</sup>と低密度で熱伝導率が18mW/m・Kと低く、圧縮強度も0.12MPaと高く、低温寸法変化率が-0.8%、高温寸法変化率が1.5%と小さい値を示した。さらに、断熱箱体の外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量差は0.09mmで試験後の最大歪み量も0.26mmと小さい値を示した。

【0095】さらに、硬質ポリウレタンフォームの発泡充填を行った断熱箱体を形成した冷蔵庫および冷凍庫に、冷凍サイクル部品(圧縮機/コンデンサ/エバポレー)を組み込んで測定した結果、熱漏洩量が4%低減して消費電力量も約1Kwh/月の省エネ化が達成された。

【0096】このことから、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームでは、充填する際の膨れ量が小さく、また低密度であり、熱伝導率の低減、圧縮強度、寸法安定性にも優れる硬質ポリウレタンフォームとなる。また、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームを冷蔵庫の断熱材として充填することによって、熱漏洩量が低減され消費電力を低減できる。さらに断熱材の充填量が低減さ

れ冷蔵庫のコストを低減できる。また、低温で放置しても冷蔵庫の歪み変形が小さくなり冷蔵庫の外観品質が優れたものとなる。

【0097】〔比較例4〕表1に示すプロピレンオキサイドで付加したm-トリレンジアミン系ポリエーテルポリオールA25部とポリオールB35部およびポリオールC20部とポリオールD10部とポリオールF5部にシクロペンタン発泡剤を14部、水1.0部および反応触媒としてテトラメチルヘキサメチレンジアミン1.2部とペンタメチルジエチレントリアミン0.5部、トリス(3-ジメチルアミノプロピレン)ヘキサヒドロ-S-トリアジン0.5部、整泡剤として有機シリコンのB-8462を1.8部配合した。また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体とブレポリマー変性トリレンジイソシアネートを140部を用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20℃に調整した。

【0098】まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し40℃に調整された600×400×75mmtのアルミ製モールド内に注入して、オーバーバックの115%と125%のバック率を用いて、発泡成型品をモールドから5分後に脱型させた硬質ポリウレタンフォームの膨れ量を測定した。

【0099】その結果を表1に示す。表1から、脱型5分後の膨れ量はバック率115%で4.8mm、バック率125%で5.7mmと大きくなることが判る。

【0100】次に、実施例1と同様に冷蔵庫および冷凍庫の外箱鉄板と内箱をウレタンフォームの発泡用治具にセット後、ポリオールとイソシアネートの液温を20℃、治具温度を40℃にして硬質ポリウレタンフォームを空隙部分に発泡充填する。その際、注入容積は約200リットルの箱体でゼロバックを設定後、バック率110%で発泡充填して冷蔵庫および冷凍庫の断熱箱体を作製した。断熱箱体の底面中央部分から断熱材フォームサンプルを採取して、コア層密度、熱伝導率、圧縮強度、低温寸法変化率、高温寸法変化率を評価し、さらに断熱箱体の低温放置(-10℃/48時間)試験を行い、外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量の差および試験後の最大歪み量も評価した。

【0101】これらの結果を表1に併せて示す。表1から、コア層密度が35.5kg/m<sup>3</sup>で熱伝導率が18.4mW/m・Kと高く、さらに圧縮強度も0.11MPaと低く、低温寸法変化率が-1.8%、高温寸法変化率が1.9%と変化が大きい値を示す。

【0102】さらに、冷蔵庫および冷凍庫の断熱箱体の低温放置試験を行った結果、外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量差は0.19mmで試験後の最大歪み量も0.58mmと大きくなり、断熱箱体の外箱鉄板に歪み変形が発生した。

【0103】〔実施例6〕表1に示すポリオールA40

部とポリオールB23部およびポリオールC15部とポリオールD5部とポリオールE15部とポリオールF2部にシクロペンタン発泡剤を15部、水1.4部および反応触媒としてテトラメチルヘキサメチレンジアミン1.5部とペンタメチルジエチレントリアミン0.2部、トリス(3-ジメチルアミノプロピレン)ヘキサヒドロ-S-トリアジン0.4部、整泡剤として有機シリコンのB-8461を2.2部配合した。また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体とブレポリマー変性トリレンジイソシアネートを135部を用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20℃に調整した。

【0104】まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し45℃に調整された600×400×75mmtのアルミ製モールド内に注入して、オーバーバックの115%と125%のバック率を用いて、発泡成型品をモールドから5分後に脱型させた硬質ポリウレタンフォームの膨れ量を測定した。

【0105】その結果を表1に示す。表1から、脱型5分後の膨れ量はバック率115%で2.6mm、バック率125%で3.1mmと従来の断熱材に比べて低減できることが判る。

【0106】次に、実施例1と同様に冷蔵庫および冷凍庫の箱体をウレタンフォームの発泡用治具にセット後、ポリオールとイソシアネートの液温を20℃、治具温度を45℃にして硬質ポリウレタンフォームを空隙部分に発泡充填する。その際、注入容積は約200リットルの箱体でゼロバックを設定後、バック率115%で発泡充填して断熱箱体を作製した。断熱箱体の底面中央部分から断熱材フォームサンプルを採取して、コア層密度、熱伝導率、圧縮強度、低温寸法変化率、高温寸法変化率を評価した。さらに、断熱箱体の低温放置(-10℃/48時間)試験を行い、外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量の差および試験後の最大歪み量も評価した。

【0107】これらの結果を表1に併せて示す。表1から、コア層密度が31.5kg/m<sup>3</sup>と低密度で熱伝導率が17.9mW/m・Kと低く、圧縮強度も0.15MPaと高く、低温寸法変化率が-1.2%、高温寸法変化率が1.3%と小さい値を示した。さらに、断熱箱体の外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量差は0.08mmで試験後の最大歪み量も0.27mmと小さい値を示した。

【0108】さらに、硬質ポリウレタンフォームの発泡充填を行った断熱箱体を形成した冷蔵庫および冷凍庫に、冷凍サイクル部品(圧縮機/コンデンサ/エバポレー)を組み込んで測定した結果、熱漏洩量が3%低減して消費電力量も約1Kwh/月の省エネ化が達成された。

【0109】このことから、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームでは、充填する際の膨れ量が小さく、ま

た低密度であり、熱伝導率の低減、圧縮強度、寸法安定性にも優れる硬質ポリウレタンフォームとなる。また、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームを冷蔵庫の断熱材として充填することによって、熱漏洩量が低減され消費電力を低減できる。さらに断熱材の充填量が低減され冷蔵庫のコストを低減できる。また、低温で放置しても冷蔵庫の歪み変形が小さくなり冷蔵庫の外観品質が優れたものとなる。

【0110】〔実施例7〕表1に示すポリオールA40部とポリオールB20部およびポリオールC20部とポリオールD10部とポリオールE10部にシクロペンタン発泡剤を16部、水1.5部および反応触媒としてテトラメチルヘキサメチレンジアミン1.5部とペンタメチルジエチレントリアミン0.3部、トリス(3-ジメチルアミノプロピレン)ヘキサヒドロ-S-トリアジン0.5部、整泡剤として有機シリコンのB-8461を2.2部配合した。また、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネート多核体とプレポリマー変性トリレンジイソシアネートを140部を用いて発泡させた。その時のポリオールとイソシアネートの液温は20℃に調整した。

【0111】まず、ポリオールとイソシアネートを攪拌し45℃に調整された600×400×75mmのアルミ製モールド内に注入して、オーバーバックの115%と125%のバック率を用いて、発泡成型品をモールドから5分後に脱型させた硬質ポリウレタンフォームの膨れ量を測定した。

【0112】その結果を表1に示す。表1から、脱型5分後の膨れ量はバック率115%で2.3mm、バック率125%で2.8mmと従来の断熱材に比べて低減できることが判る。

【0113】次に、実施例1と同様に冷蔵庫および冷凍庫の箱体をウレタンフォームの発泡用治具にセット後、ポリオールとイソシアネートの液温を20℃、治具温度を45℃にして硬質ポリウレタンフォームを空隙部分に発泡充填する。その際、注入容積は約200リットルの箱体でゼロバックを設定後、バック率110%で発泡充填して断熱箱体を作製した。断熱箱体の底面中央部分から断熱材フォームサンプルを採取して、コア層密度、熱伝導率、圧縮強度、低温寸法変化率、高温寸法変化率を評価した。さらに、断熱箱体の低温放置(－10

℃/48時間)試験を行い、外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量の差および試験後の最大歪み量も評価した。

【0114】これらの結果を表1に併せて示す。表1から、コア層密度が32.9kg/m<sup>3</sup>と低密度で熱伝導率が17.8mW/m・Kと低く、圧縮強度も0.14MPaと高く、低温寸法変化率が－1.4%、高温寸法変化率が1.1%と小さい値を示すことが判る。

【0115】さらに、断熱箱体の外箱表鉄板の歪み試験前後の歪み量差は0.07mmで試験後の最大歪み量も0.29mmと小さい値を示した。さらに、硬質ポリウレタンフォームの発泡充填を行った断熱箱体を形成した冷蔵庫および冷凍庫に、冷凍サイクル部品(圧縮機/コンデンサ/エバポレー)を組み込んで測定した結果、熱漏洩量が3%低減して消費電力量も約1Kwh/月の省エネ化が達成された。

【0116】このことから、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームでは、充填する際の膨れ量が小さく、また低密度であり、熱伝導率の低減、圧縮強度、寸法安定性にも優れる硬質ポリウレタンフォームとなる。また、本実施例に係る硬質ポリウレタンフォームを冷蔵庫の断熱材として充填することによって、熱漏洩量が低減され消費電力を低減できる。さらに断熱材の充填量が低減され冷蔵庫のコストを低減できる。また、低温で放置しても冷蔵庫の歪み変形が小さくなり冷蔵庫の外観品質が優れたものとなる。

【0117】

【発明の効果】本発明によれば、表面の歪み変形が防止され外観品質の優れた冷蔵庫を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】冷蔵庫および冷凍庫の断熱箱体および断熱扉にウレタンが充填された断熱材の縦断面図である。

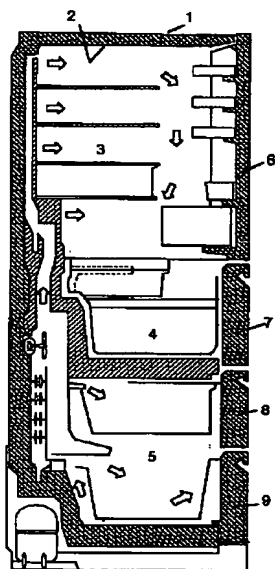
【図2】断熱箱体にウレタンを4点発泡充填する模式図とウレタン測定サンプル採取の模式図である。

【符号の説明】

1…冷蔵庫本体、 2…内箱、 3…冷蔵庫、  
4…野菜室、 5…冷凍室、6…冷蔵庫扉、 7  
…野菜室扉、 8…上段冷凍室扉、 9…下段冷凍  
室扉、10…ウレタン断熱材、 11…ウレタン注  
入ヘッド、 12…ウレタンの流れ、13…ウレタン  
注入口、 14…サンプル採取位置

【図1】

図1

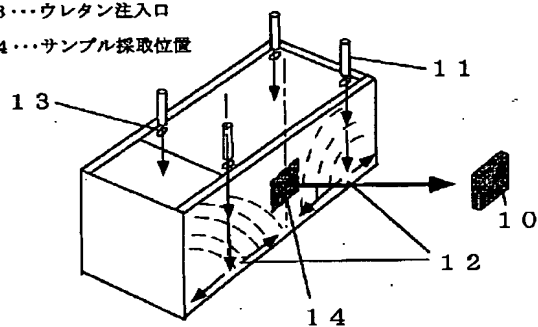


- 1: 冷蔵庫本体
- 2: 内箱
- 3: 冷蔵室
- 4: 野菜室
- 5: 冷凍室
- 6: 冷蔵室扉
- 7: 野菜室扉
- 8: 上段冷凍室扉
- 9: 下段冷凍室扉

【図2】

図2

- 10...ウレタン断熱材
- 11...ウレタン注入ヘッド
- 12...ウレタンの流れ
- 13...ウレタン注入口
- 14...サンプル採取位置



フロントページの続き

- (72)発明者 小室 淳  
栃木県下都賀郡大平町大字富田800番地  
株式会社日立製作所冷熱事業部内
- (72)発明者 横倉 久男  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 伊藤 豊  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内
- (72)発明者 菅野 正義  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

- Fターム(参考) 3L102 MB17
- 4F074 AA79 AA83 AA84 BA34 BA39  
BB23 BC05 CA25 DA02 DA07  
DA08 DA23 DA32
- 4J034 BA07 BA08 CA02 CA03 CA04  
CA05 CA13 CA15 CA16 CA17  
CB03 CB04 CB05 CB07 CB08  
CC02 CC03 CC08 CC12 CC61  
CC65 CC66 CC67 CD01 CD04  
DG03 DG04 DG08 DG09 DG14  
DG16 DG22 HA01 HA02 HA06  
HA07 HB06 HB07 HB08 HC12  
HC26 HC35 HC46 HC61 HC63  
HC64 HC67 HC71 HC73 KA01  
KB02 KD12 KE02 NA01 NA03  
NA06 QA02 QB01 QB16 QB19  
QC01 RA15